

地下水中痕量汞的形态分布与迁移机制

皮坤福, 王焰新, LIUJuewen, 杨雅楠, PHILIPPEVan Cappellen

Speciation and mobilization of ultra-trace Hg(II) in groundwater

PI Kunfu, WANG Yanxin, LIU Juewen, YANG Ya'nan, and PHILIPPE Van Cappellen

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202410014>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

地下水位波动带三氮迁移转化过程研究进展

Advances in researches on ammonia, nitrite and nitrate on migration and transformation in the groundwater level fluctuation zone

刘鑫, 左锐, 王金生, 何柱锟, 李桥 水文地质工程地质. 2021, 48(2): 27-36

地下水氮循环与砷迁移转化耦合的研究现状和趋势

Research status and trend of coupling between nitrogen cycle and arsenic migration and transformation in groundwater systems

郭华明, 高志鹏, 修伟 水文地质工程地质. 2022, 49(3): 153-163

地下水污染风险预警等级及阈值确定方法研究综述

Review on the determination methods for early warning grade and threshold of groundwater pollution risk

王嘉瑜, 蒲生彦, 胡, 李博文 水文地质工程地质. 2020, 47(2): 43-50

高盐强酸性地下水中复合苯系污染物原位芬顿氧化实验研究

In-situ Fenton oxidation experiment of compound benzene pollutants in high salt and strong acid groundwater

郭威, 袁放, 张佳, 谢斌, 冯学洋, 陈鸿汉 水文地质工程地质. 2021, 48(2): 182-189

地下水环境中的硫代砷研究进展

Advances in thioarsenic in groundwater systems

严克涛, 郭清海 水文地质工程地质. 2019, 46(6): 132-141

塔城盆地地下水“三氮”污染特征及成因

Distribution and source of nitrogen pollution in groundwater in the Tacheng Basin

吕晓立, 刘景涛, 周冰, 朱亮 水文地质工程地质. 2019, 46(2): 42-42



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202410014

皮坤福, 王焰新, LIU Juewen, 等. 地下水中痕量汞的形态分布与迁移机制 [J]. 水文地质工程地质, 2025, 52(2): 1-13.
PI Kunfu, WANG Yanxin, LIU Juewen, et al. Speciation and mobilization of ultra-trace Hg(II) in groundwater [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2025, 52(2): 1-13.

地下水中痕量汞的形态分布与迁移机制

皮坤福^{1,2}, 王焰新¹, LIU Juewen³, 杨雅楠¹, PHILIPPE Van Cappellen²

- (1. 中国地质大学(武汉)环境学院/地下水质与健康教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074;
2. 滑铁卢大学地球与环境科学系生态水文学研究组, 安大略省 滑铁卢 N2L3G1;
3. 滑铁卢大学化学系/纳米技术研究所, 安大略省 滑铁卢 N2L3G1)

摘要: 精确测定地下水中不同形态汞(Hg)的浓度变化, 对于深入解析汞的迁移转化机制及其对水生态安全构成的潜在风险具有重要意义。然而, 这一基础性研究工作目前面临挑战, 瓶颈问题在于缺乏一种兼具高灵敏度、高可靠性且适宜现场快速部署的检测技术, 以实现地下水中超痕量 Hg(II) 的精准监测。鉴于此, 文章介绍了基于脱氧核糖核酸(DNA)传感材料的新型检测手段, 并深入探究了两种生物传感方法的可行性及优劣: 其一是利用 DNA 功能化水凝胶直接检测地下水中的 Hg(II); 其二则是通过结合薄膜扩散梯度技术(DGT)与 DNA 传感元件, 构建 DNA-DGT 传感器, 实现 Hg(II) 的即时采样与检测。通过对来自加拿大格兰德河流域具有多种水文地球化学特征的地下水进行测试, 发现 DNA 功能化水凝胶能够快速检测溶解态 Hg(II), 但不适用于低浓度 Hg(II) (<1.60 $\mu\text{g/L}$), 而 DNA-DGT 传感器可以根据测试时长捕获不同浓度的超痕量 Hg(II) 形态。进一步结合 DNA-DGT 传感器检测和水文地球化学计算对地下水中 Hg(II) 形态进行量化分析, 发现温度、pH 值、Cl⁻ 和溶解性有机质 (dissolved organic matter, DOM) 对痕量 Hg(II) 的形态分布、扩散效率及迁移能力产生显著影响。结合水文地球化学模拟分析, DNA-DGT 测量结果揭示了 Hg(II) 的迁移转化过程与地下水中硫的氧化还原循环存在密切关联。研究强调了运用高灵敏度、便于现场部署的生物传感方法监测低浓度 Hg(II), 对于认识地下水中汞的迁移转化规律及其对安全供水构成的潜在威胁具有重要意义。

关键词: 汞; 生物纳米传感; 地下水污染; 原位检测; 水文地球化学模拟; 迁移转化

中图分类号: P641.12

文献标志码: A

文章编号: 1000-3665(2025)02-0001-13

Speciation and mobilization of ultra-trace Hg(II) in groundwater

PI Kunfu^{1,2}, WANG Yanxin¹, LIU Juewen³, YANG Ya'nan¹, PHILIPPE Van Cappellen²

- (1. School of Environmental Studies & MOE Key Laboratory of Groundwater Quality and Health, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China; 2. Ecohydrology Research Group, Department of Earth and Environmental Sciences, University of Waterloo, Waterloo, Ontario N2L3G1, Canada;
3. Department of Chemistry & Waterloo Institute for Nanotechnology, University of Waterloo, Waterloo, Ontario N2L3G1, Canada)

Abstract: Accurate quantification of various mercury (Hg) species dynamics in groundwater is critical for understanding Hg mobilization, fate, and consequent impacts on water ecological security. This foundational

收稿日期: 2024-10-12; 修订日期: 2024-12-01

投稿网址: www.swdzcgdz.com

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFC3708001); 111 计划(B18049); 中央高校基本科研业务费(CUG230614); 加拿大自然科学与工程研究委员会战略合作伙伴项目(STPGP 507070)

第一作者: 皮坤福(1988—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为生源微量元素水文生物地球化学和水土污染与防治。

E-mail: pikunfu@cug.edu.cn

work, however, faces challenges due to the lack of highly sensitive, reliable, and field-deployable detection technologies that can determine and monitor ultra-trace Hg(II) in groundwater. Here, this research presents and assesses two types of biosensing methods for dissolved Hg(II) based on a deoxyribonucleic acid (DNA) sensing material: the DNA-functionalized hydrogel for direct Hg(II) detection in groundwater and the DNA-DGT sensor for simultaneous sampling and detection with the diffusive gradients in thin films technique (DGT). Applying tests to hydrogeochemically diverse groundwaters from the Grand River Watershed, Canada, the results indicate that the DNA-functionalized hydrogel is able to quickly detect dissolved Hg(II) but inapplicable to low Hg(II) concentrations ($<1.60 \mu\text{g/L}$), whereas the DNA-DGT sensor can capture variably ultra-trace Hg(II) species depending on the deployment time. Quantification of Hg(II) species in groundwater via joint DNA-DGT sensing and hydrogeochemical calculation indicates that temperature, pH, Cl^- , and dissolved organic matter significantly affected partitioning of trace Hg(II) between various mobile species, diffusion efficiency, and thus its mobility. Combined with hydrogeochemical modeling, the DNA-DGT measurements reveal that mobilization and transformation of Hg(II) are linked to redox cycling of sulfur in groundwater. This study therefore highlights that monitoring of low-level Hg(II) with ultra-sensitive, field-deployable biosensing methods is of significance to understanding mobility and fate of Hg in groundwater and its threat to safe drinking water supply.

Keywords: mercury; bionanosensing; groundwater pollution; in-situ monitoring; hydrogeochemical modeling; mobilization

汞(Hg)是全球范围内备受关注的三大“优控危险物质”之一,广泛分布于自然水体、土壤及大气环境中^[1-2]。尽管《水俣公约》的实施已促使人为因素产生的汞排放量显著减少,但地质来源的汞排放和历史遗留问题仍对公共健康构成长期威胁^[3-6]。尤为值得关注的是,近年来地下水汞污染问题日益凸显,尤其是在高度依赖地下水作为饮用水源及灌溉水源的地区,汞污染不容忽视^[3,7-8]。对于全球范围内欠发达或偏远地区的居民而言,由于清洁地表水资源匮乏,地下水汞浓度升高已对饮用水及生活用水的安全性构成威胁^[9-11]。科学有效地解决这一问题亟需定量刻画地下水系统中常以痕量/超痕量水平存在的汞的迁移转化行为。

在自然环境中,汞通常存在三种氧化态(+2、+1和0价)。其中,Hg(II)是最常见的、在地表水和地下水中占主导地位的氧化态,因此是饮水安全的主要关注价态^[8,12]。Hg(II)的毒性主要源于其对生物分子中巯基官能团的高亲和力^[13]。当多种无机配体(如 Cl^-)和有机配体(如溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM))存在时,地下水中的Hg(II)可以不同的化学形态存在,并具有各异的物理化学特性,而这些形态的动态变化影响着汞在含水层中的迁移和转化^[14-16]。此外,地下水中汞形态的变化决定了相应的修复方法,例如,针对离子态Hg(II)采用汞齐过滤法,而针对有机结合态Hg(II)则使用活性炭吸附法^[17]。因此,准

确定溶解性Hg(II)的形态分布对于认识汞在地下水中的迁移机制及其处理方法具有至关重要的意义。

当前已有多种仪器分析方法用于测试水相中的汞^[18-20]。然而,单纯地测定总汞浓度,既无法全面揭示导致汞迁移或加快其迁移过程的水文地球化学条件与机制,也难以对地下水质的潜在影响因素进行准确评估。并且,地下水中Hg(II)通常以痕量水平存在,其形态在样品储存与运输过程中易发生变化而存在高度不确定性^[21]。因此,开发高效、可靠的现场采集与检测技术显得尤为重要。此外,针对偏远地区(如寒区内零散分布的居民社区)的汞监测需求,尤为需要操作简便且具备高灵敏度的检测方法,便于在恶劣环境下实现对地下水中低浓度、不同形态的Hg(II)进行定量分析。因此,为准确表征地下水中Hg(II)的形态,并满足其迁移转化过程监测的要求,亟需研发可靠且便于现场部署的采样与检测技术。

基于功能性脱氧核糖核酸(deoxyribonucleic acid, DNA)的生物传感器为天然水体中Hg(II)的超敏检测和高选择性去除提供了一种潜在的有效方法^[22]。通过精准合成针对目标形态的DNA分子或功能基因片段^[23-25],此类生物传感器能够检测到低至 1.1 nmol/L 的溶解态 Hg^{2+} ^[26-27]。然而,目前将生物传感器实际应用于水质监测仍处于摸索阶段,这主要受限于温度、pH值以及 Hg^{2+} 络合配体等环境因素的影响^[28]。为了克服这些难题,研究者提出可将功能性DNA固定于预先

设计的水凝胶聚合物中^[23, 28], 并与薄膜扩散梯度技术 (diffusive gradients in thin films technique, DGT)^[29] 联合, 以增强生物传感器检测天然水体中极低浓度 Hg(II) 的效能。此方法相比于传统测试手段优势明显, 可排除复杂的预处理步骤、耗时的仪器分析以及难以消除的环境干扰。因此, DNA 型生物传感技术在地下水中痕量 Hg(II) 的形态检测方面展现出巨大的潜力和应用前景。

为了阐明地下水环境中 Hg(II) 的形态分布及其迁移转化规律, 准确表征水文地球化学特征同样至关重要^[3, 8, 11]。基于过程的水文地球化学模拟有助于定量刻画地下水 Hg(II) 的浓度变化, 但模型校正仍依赖于准确量化地下水 Hg(II) 形态动态。鉴于此, 本研究结合新开发的 DNA 型生物纳米传感技术和水文地球化

学模拟, 探究加拿大格兰德河流域地下水中 Hg(II) 的形态分布及其迁移转化机制。研究结果证明了这一新颖研究思路的可行性, 并为认识供水含水层中汞迁移行为提供了新视角。

1 研究区地质背景

格兰德河流域位于加拿大安大略省南部(图 1a), 流域面积约 6 800 km², 是安大略省南部最大的流域之一。格兰德河全长约 300 km, 是流入北美五大湖之一的伊利湖北侧的最大支流^[30]。该流域约有 100 万人口, 其中一半居住在下流地区, 靠近滑铁卢大区。土地利用方式及面积占比为: 农业用地占 71%, 湿地占 12%, 森林占 7%, 以及 5% 的城市区域等。

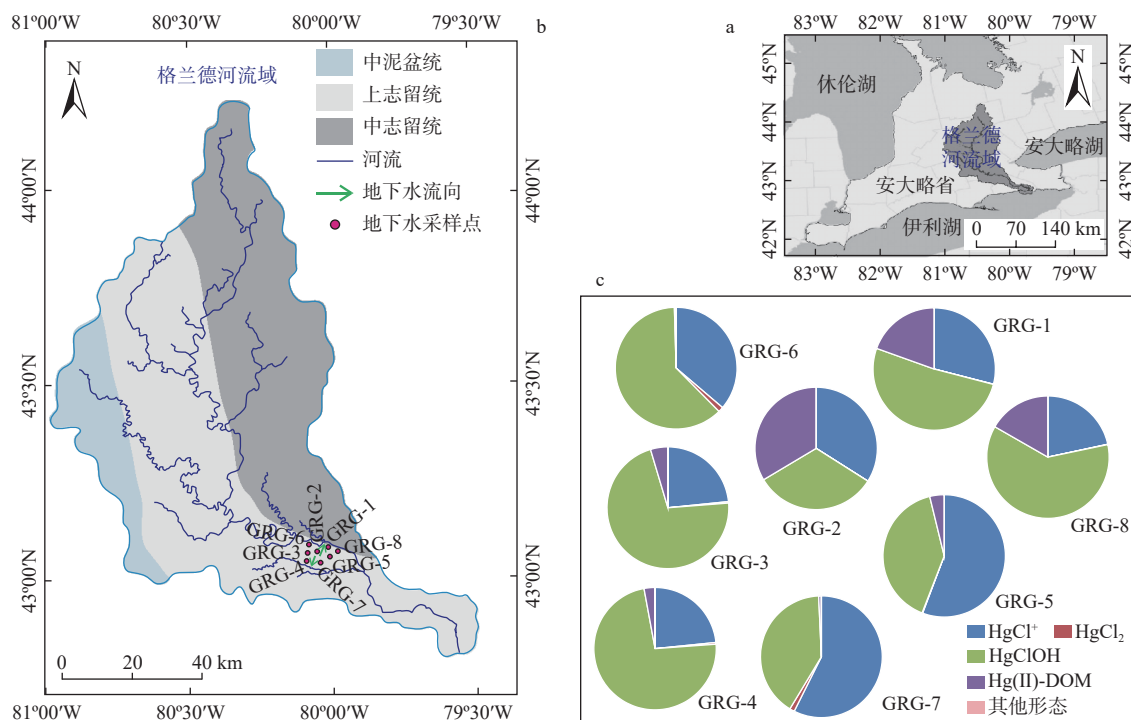


图 1 (a) 研究区 (格兰德河流域) 地理位置; (b) 格兰德河流域地质与水文地质概况及地下水采样点分布; (c) 地下水样品中溶解性 Hg(II) 的形态分布 (Hg(II)-DOM 代表与 DOM 结合的 Hg(II))

Fig. 1 (a) Geographical location of the study area (Grand River Watershed); (b) Generalized stratigraphic and hydrogeological settings of the Grand River Watershed and locations of groundwater sampling sites; (c) Distribution of dissolved Hg(II) species in groundwater samples (Hg(II)-DOM represents Hg(II) bound with DOM)

在格兰德河流域内, 古生界页岩和石灰岩被富含方解石的冰川沉积物所覆盖^[31]。最近一次冰川消退事件对流域地形地貌造成重大影响, 使区域内地形差异显著^[32]。该流域拥有 8 条主要支流, 根据地质特征和土地利用的不同, 大致可划分为三大地理区域^[33]。流域上部区域主要特征为透水性较差的冰碛平原, 地形

起伏较大。中部区域以透水性较强的砂砾质冰川丘陵为主, 地形起伏同样较大。相比之下, 流域下部区域内湖积黏土沉积层覆盖在泥盆系和志留系的石灰岩、白云岩和页岩上^[34], 地形较为平坦, 有利于开展农业生产。

在格兰德河流域内, 地下水是主要的饮用水来

源。地下水质量变化与地质条件和土地利用方式密切相关。例如,富含方解石的冰川沉积物使得大部分含水层中普遍发育 $\text{HCO}_3\text{—Ca}$ 型地下水。本研究的地下水采样点主要分布在格兰德河流域的下游区域,靠近主河道(图 1b)。前期研究发现,河水与地下水之间的相互作用较为活跃,因而对地下水的水文地球化学特征产生了显著影响^[32-33]。

2 材料与方法

2.1 DNA 型生物传感器的制备

富含胸腺嘧啶的 DNA 能形成多个 $\text{T—Hg}^{2+}\text{—T}$ 碱基对,具有高特异性和强结合力,因此遴选了以下适配体来制备两种类型的生物传感器^[23, 29, 35]:

acryl-5'-CTTCTTTCTTCCCCTTGTGTTGTTG

第一种传感器为 DNA 功能化水凝胶,可直接浸入地下水中,快速与 Hg^{2+} 结合,并用 SYBR Green I 进行染色和产生荧光检测信号。SYBR Green I 是一种荧光显色剂,能够与 DNA 结合并增强荧光信号,其强度与 DNA 分子中 Hg(II) 的结合量成正比。参照 Pi 等^[29]描述的步骤制备了体积约为 75 μL 的聚丙烯酰胺骨架水凝胶(具体步骤见文献电子文档附录一)。同时制备了未搭载 DNA 的水凝胶,作为现场应用中的空白对照组。

第二种传感器是 DNA-DGT 传感器,使用 DNA 功能化聚丙烯酰胺水凝胶替代传统 DGT 装置中的结合层,实现 Hg(II) 采样和检测同时进行^[29]。传感器三层结构包括:直径 25 mm、厚 0.4 mm 的 DNA 功能化水凝胶圆盘,直径 25 mm、厚 0.8 mm 的琼脂糖圆盘(即扩散层),以及孔径 0.45 μm 、厚 0.1 mm 的亲水性尼龙材质滤膜。同时制备和组装未搭载 DNA 的聚丙烯酰胺水凝胶作为空白对照组。

2.2 生物传感器的现场布置

将两种类型的生物传感器携带至现场(图 1),用于检测格兰德河流域地下水中的 Hg(II) 浓度。在实地操作过程中,利用潜水泵从监测井中抽取地下水样品。

采样前,连续抽取地下水至少 10 min,期间持续监测并记录水样的 pH 值、温度等,直至各项指标达到稳定状态。将 DNA 功能化水凝胶持续浸泡在新抽出的地下水中 1 h,再用 Milli-Q 超纯水(18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)冲洗 2 次,然后在 SYBR Green I(310 $\mu\text{g/L}$)中染色后分析 Hg(II) 浓度。DNA-DGT 传感器则在地下水中放置至少 2 d,随后回收传感器元件,并以 SYBR Green I(680 $\mu\text{g/L}$)进行显色处理,以便精确测定结合层中 Hg(II) 的质量。

最后,依据 DGT 方程^[36],将测得的质量换算为对应的 Hg(II) 浓度值:

$$C_{\text{DGT}} = \frac{M_{\text{DGT}} \Delta g}{DA_p t} \quad (1)$$

式中: C_{DGT} ——目标分析物 Hg(II) 的质量浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$;

M_{DGT} ——结合层中累积 Hg(II) 的质量/ng;

Δg ——扩散层厚度/cm;

D —— Hg(II) 的(有效)扩散系数/ $(\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$;

A_p ——扩散窗口的几何面积/ cm^2 ;

t ——传感器的测试时长/s。

DNA 分子与 Hg^{2+} 的强结合特性使得生物传感器可以捕获无机形式 Hg(II) 以及与有机配体结合的 Hg(II) ^[29],因此具备检测 Hg(II) 总浓度的能力。

2.3 地下水样品采集

在实地应用生物传感器的同时,遴选深度介于 15 ~ 20 m 之间的地下水采样点 8 个,采集水样 24 个(含重复样),以进行水文地球化学分析。这些采样点分布于格兰德河流域下游的典型水文地质单元,涵盖了多种水化学类型和水化学条件(见后文分析),从而保证结果的代表性与可靠性。为确保采集到原始地下水,在正式采样之前,连续抽取地下水至少 10 min。在此期间,监测地下水的 pH 值、温度等理化参数,直至他们趋于稳定后再进行采样(如,水温相较于开始时会有升高)。基础理化参数(包括温度、pH 值和电导率)通过便携式多参数分析仪(YSI x2)进行现场测量,且在每日使用前用系列标准试剂进行校准^[37]。溶解态 Fe(II) 、硫化物和氨氮的浓度分别通过改进菲罗嗉法^[38]、亚甲基蓝法^[39]和纳氏试剂法^[40]进行测定。本研究中, Fe(II) 、 S(-II) 、 N(-III) 的检出限分别为:8 $\mu\text{g/L}$ 、5 $\mu\text{g/L}$ 和 0.02 mg/L 。

此外,使用孔径为 0.45 μm 的滤膜对地下水样品进行过滤,并用 50 mL 深琥珀色玻璃瓶收集样品。这些样本分别用于阴离子、阳离子(使用超纯 HNO_3 酸化至 $\text{pH}<2$)和溶解性有机碳(dissolved organic carbon, DOC)的浓度测定(使用超纯 HCl 酸化至 $\text{pH}<2$)。完成采样后,即刻将样品运至场地移动实验室,立即采用 Gran 法滴定所有水样的碱度。

对于总溶解汞的测定,直接将水样收集于已经用 HNO_3 和 Milli-Q 超纯水仔细清洗过、并用相应地下水润洗过的 10 L 氟聚合物瓶中^[41]。为防止碳酸形态与大气 CO_2 的平衡发生变化,采样时确保不留顶空,并立即密封容器,并对样品进行酸化处理($\text{pH}=2$),以消

除因暴露于空气而导致的 Hg(II) 浓度变化。最后,将所有样品储存在冰盒中,以保持其温度接近原始地下水的温度,从而确保后续分析的准确性和可靠性。

2.4 实验室分析

地下水样品中的阳离子(包括部分痕量元素)通过电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES, Thermo Scientific iCAP 6300)测定,阴离子则采用离子色谱法(IC, Dionex ICS-5000)分析。DOC 浓度采用高温催化燃烧法,通过 TOC 分析仪(Shimadzu TOC-LCPH/CPN)测量,检测限为 0.01 mg/L。

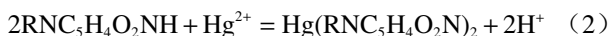
为确保分析质量,每测试 4 个水样后,即插入 1 个重复样及 1 个标准样品进行检验。主要离子的检测限同样为 0.01 mg/L,且所有检测结果的标准偏差均严格控制在 $\pm 5\%$ 以内。

地下水样品在经过快速真空过滤处理($0.45\ \mu\text{m}$ 微孔尼龙膜)后,依据 EPA 方法 1631^[41],利用冷原子荧光光谱仪(Millennium Excalibur, PS Analytical)对样品中的总溶解汞浓度进行测定。过滤过程在洁净的通风橱内完成,样品一经过滤立刻分析,并以 Milli-Q 超纯水作为空白对照,不作额外保存措施。该分析方法的检测限为 1 ng/L,且标准偏差保持在 $\pm 8\%$ 以内。

此外,地下水样品中的溶解态 Hg(II)(即 Hg(II) 总浓度)通过阳极溶出伏安法(anodic stripping voltammetry, ASV)进行测定,其检测限设定为 0.01 $\mu\text{g/L}$ ^[29]。在该平行分析中,采用 797 VA Computrace 仪器和集成三电极系统(scTRACE Gold 复合电极, Metrohm, Application Bulletin 422/1e)进行 Hg(II)总浓度测量。该方法的电极沉积时间设定为 120 s, Hg(II) 的检出限为 0.01 $\mu\text{g/L}$,标准曲线在 15 $\mu\text{g/L}$ Hg(II)范围内呈线性。所有试剂均为超痕量分析级别,并在测试过程中定期检验试剂空白。分析质量控制包括方法空白、认证标准物质(CRMs)和盲样重复等。分析结果的平均相对偏差控制在 $\pm 5\%$ 以内,以确保数据的准确性与可靠性。此试验的目的是将结果与 DNA 型传感器的现场检测数据进行对比分析。

2.5 水文地球化学模拟

为了进一步揭示溶解态 Hg(II) 在不同赋存形态间的分配及其与地下水地球化学条件的关系,基于现场测量和实验室分析结果,利用开放软件 PHREEQC-3^[42]开展了水文地球化学模拟。Hg²⁺与 DNA 分子的结合通过以下反应进行描述:



其中, $\text{RNC}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{NH}$ 代表 DNA 分子中的胸腺嘧啶基团。

该反应的络合常数(K_c)为 $10^{19.8}$ (25 °C),摩尔反应焓变(ΔH_m)为 $-81.27\ \text{kJ/mol}$,适用于 5 ~ 50 °C 的温度范围^[28]。

建模过程中,依据 Hg²⁺与无机配体络合反应的温度依赖性,对采用的 *wateq4f* 数据库进行了更新^[28, 43](关于 Hg²⁺络合反应列表,请参阅文献电子文档附表 1)。此外,通过改进腐殖质离子结合模型(Humic Ion-Binding Model VII)定量描述 Hg²⁺与 DOM 的络合机制,该模型以质子和金属分散结合位点的结构化公式为基础,并整合了最新的 Hg²⁺络合反应数据库^[44]。

针对 Hg(II) 在扩散层中的多形态共扩散行为及其与 DNA 功能化水凝胶的结合特性,开发了一维反应-迁移模型进行描述。该模型结构由十个反应单元组成,其中最后一个单元代表 DNA 功能化水凝胶结合层。在溶质运移模块中,根据 DGT 的设计原理与操作规范,纳入了由浓度梯度驱动的扩散过程^[29, 36]。

通过拟合 DNA-DGT 传感器中 DNA 功能化水凝胶盘所累积的 Hg(II) 质量,定量描述不同 Hg(II) 形态的反应迁移过程。模型时域直接对应于现场的实际测试时长。因为无机与有机 Hg(II) 形态的扩散系数存在差异,且这些系数均随温度波动而变化^[45-46],因此模拟结果可为我们提供实际条件下不同形态 Hg(II) 迁移行为的量化信息(模型详细信息参见文献电子文档附录)。

3 结果与讨论

3.1 地下水地球化学特征

结果显示,地下水样品 pH 值在 7.29 ~ 7.98 之间,表明含水层中普遍发育弱碱性条件(表 1)。这种现象可能与碳酸系统的缓冲作用有关,尤其是在大多数地下水中 HCO_3^- 为主要阴离子(图 2)。值得注意的是,DOC 的变化趋势与电导率的变化趋势呈现反相关性(参见文献电子文档附表 1),且电导率较高的地下水(如 GRG-5 和 GRG-6)源于其含有的高浓度 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} (表 1)。

进一步的水文地球化学分析表明,大多数地下水属于 HCO_3^- -Ca·Mg 型水(图 2)。从水文地质学角度看,这一水化学类型可能源自 CO_2 驱动石灰岩和白云岩的化学风化作用,继而导致 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 随 HCO_3^- 一起溶解释出(图 3a、b)。格兰德河流域的典型地质特征为志留系石灰岩、白云岩和页岩伏于流域内第四系松散沉积物之下,并在流域周围地表出露^[34]。相比而

表 1 加拿大格兰德河流域地下水样理化参数和组分一览

Table 1 Overview of physicochemical parameters and components of groundwater samples collected from the Grand River Watershed, Canada

参数	最大值	最小值	中位值	平均值	标准偏差
温度/°C	14.7	4.9	10.8	10.6	3.1
pH	7.98	7.29	7.72	7.67	0.28
电导率/($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	2 399	206	662	884	744
Na^+ /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	166.30	10.61	24.45	44.30	51.98
K^+ /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	8.55	1.14	3.46	3.93	2.32
Ca^{2+} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	500.90	35.78	106.90	183.90	187.70
Mg^{2+} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	144.70	8.83	32.76	40.30	43.82
Si /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	5.15	0.48	3.35	3.00	1.74
Sr /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	10.34	0.19	0.69	2.42	3.59
Fe(II) /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	22	8	16	15	4
HCO_3^- /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	583.3	180.6	363.4	377.8	152.8
Cl^- /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	111.30	1.46	25.49	35.57	38.33
SO_4^{2-} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1 526.00	4.84	81.06	362.50	583.70
溶解硫化物 /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	<5	<5	<5	<5	—
NO_3^- /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	5.95	<0.01	0.68	1.20	1.99
NH_4^+-N /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.12	0.03	0.06	0.06	0.03
总磷/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	653	1	4	88	229
DOC /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	5.13	1.79	3.13	3.04	1.04
溶解态汞/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	3.79	0.21	0.98	1.32	1.21
Hg(II)^a /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	3.66	0.70	1.21	1.52	0.97
Hg(II)^b /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	3.50	0.27	0.97	1.30	1.12
Hg(II)^c /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	3.44	0.19	0.94	1.23	1.10

注: ^a表示通过单一DNA功能化水凝胶传感器测得的溶解态Hg(II)浓度;
^b表示DNA-DGT传感器测得的溶解态Hg(II)浓度; ^c表示阳极溶出伏安法测得的溶解态Hg(II)浓度。

言,电导率较高的 SO_4 -Ca 型地下水可能源于石膏的溶解(图 3c)。研究区内,石膏在近地表出露或存在于矿区浅层沉积物。这些地下水的 Sr 浓度同时较高(附图 1),指示了高浓度 Ca^{2+} 的天然来源,并进一步表明化学风化作用对地下水组分产生了显著影响^[39]。

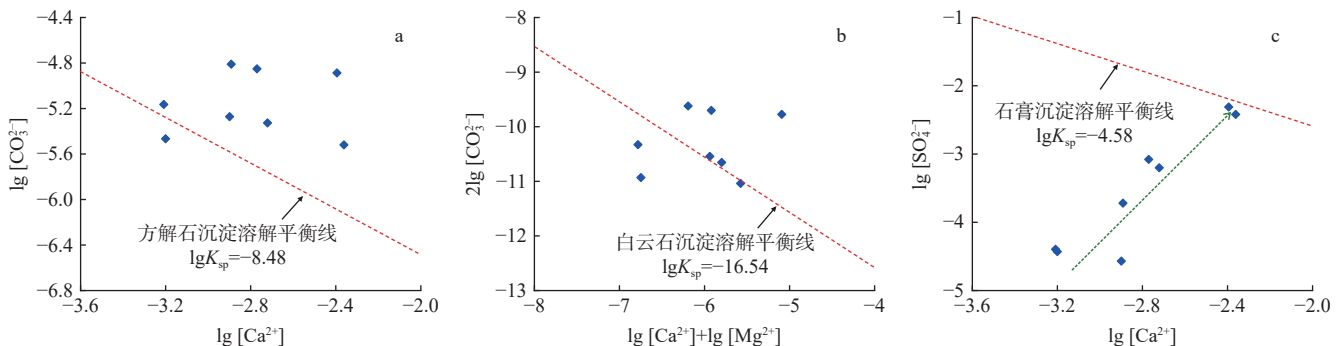


图 3 地下水中 (a) 方解石、(b) 白云石和 (c) 石膏构成离子的活度与相应矿物沉淀溶解平衡线的比较

Fig. 3 Activities of ions comprising calcite(a), dolomite(b) and gypsum(c) in groundwater, as compared with precipitation-dissolution equilibrium line of the corresponding mineral

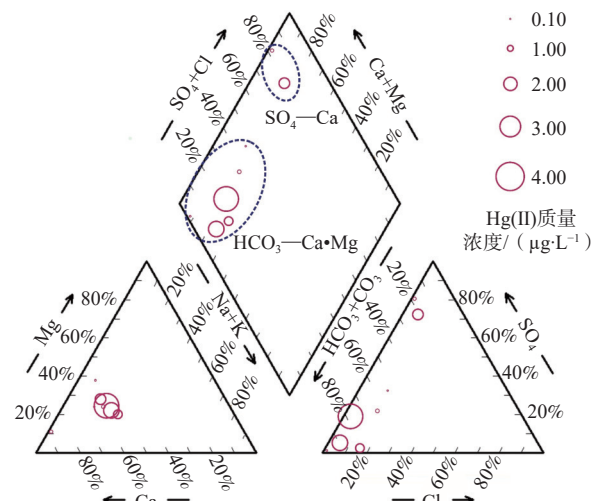


图 2 地下水样品的水化学类型 Piper 图 (其中 Hg(II) 浓度为 DNA-DGT 传感器检测结果)

Fig. 2 Piper diagram illustrating hydrochemical types of the groundwater samples (dissolved Hg(II) concentrations detected by the DNA-DGT sensor)

3.2 Hg(II) 的浓度与形态分布

利用单一 DNA 功能化水凝胶对 Hg(II) 的检测结果显示,多数地下水样品中的溶解态 Hg(II) 浓度低于 $1.60 \mu\text{g/L}$ (图 4a),即低于现场条件下 DNA 功能化水凝胶传感方法的检出限。与 ASV 测得的浓度相比,这些检测值差异明显(图 4a)。因此,单一 DNA 功能化水凝胶的检测结果可能不可靠,尤其是对于低 Hg(II) 浓度的地下水样品,基于 DNA 功能化水凝胶的检测结果计算的 Hg(II) 形态必然存在不确定性。然而,样本 GRG-1 和 GRG-8 通过传感器检测到的 Hg(II) 浓度分别为 $3.66 \mu\text{g/L}$ 和 $2.17 \mu\text{g/L}$ (图 4a),这两个数值与 ASV 测量结果相近。对应的 Hg(II) 形态分布计算显示,即使在竞争性络合配体(如 Cl^- 和 DOM)存在和低温条件下, Hg^{2+} 仍主要与 DNA 分子结合(详细信息参见

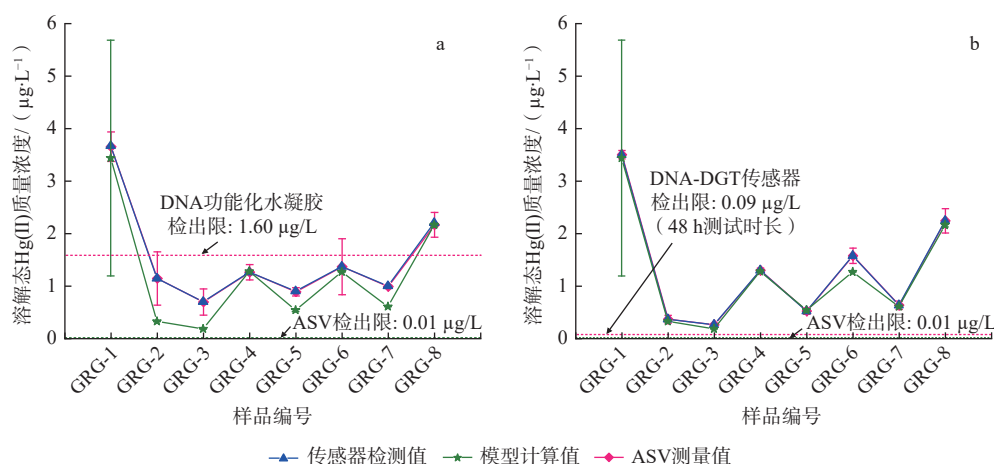


图4 单一DNA功能化水凝胶传感器(a)和DNA-DGT传感器(b)对地下水中溶解态Hg(II)浓度的检测结果, 及其与ASV法测量值和模型计算值的比较

Fig. 4 Determination of dissolved Hg(II) concentration in groundwater by (a) single DNA-functionalized hydrogel sensor and (b) DNA-DGT sensor, with the results of ASV measurements and model calculations superimposed for comparison

附图2A)。因此, 这两个传感器检测值准确反映了地下水中溶解态Hg(II)的浓度。

在DNA-DGT传感器的应用场景中, 所有传感器检测值与ASV测量的Hg(II)浓度非常接近(图4b)。该DNA-DGT传感器的Hg(II)有效响应质量为5 ng^[29]。在48 h的测试时长内, 依据DGT方程(式1)计算得出的检出限为0.09 µg/L。这一检测限极低, 足以使DNA-DGT传感器识别出低于世界卫生组织(WHO)推荐的饮用水Hg(II)限值(1 µg/L)^[12], 且能灵敏地检测出现场条件下差异显著的Hg(II)浓度, 包括浓度处于痕量范围内的水样(图4b)。尽管DNA-DGT传感器与DNA功能化水凝胶的测试时长不同, 但通过公式(式1)校正后, 实验结果的偏差可被显著降低。校正后, 两种传感器在相同浓度范围内的测定结果一致(图4)。此外, 较长的测试时长可显著提升检测灵敏度, 尤其在超痕量Hg(II)的检测中具有优势。

在利用DNA-DGT信号推算溶解态Hg(II)浓度时, 准确确定有效扩散系数(D_e , 参见式1)尤为关键, 特别是对于存在多种Hg²⁺络合配体及复杂物理化学条件的天然地下水环境。对于Hg²⁺与无机配体(例如Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、H₂PO₄⁻)结合形成的络合物, 其扩散系数(D_{inorg})在特定温度下可视为常数^[29, 46-47]。类似地, Hg²⁺与DOM结合形成络合物的扩散系数(D_{org})亦遵循此规律。因此, 无需对每种Hg(II)形态单独计算扩散系数, 而是可以基于穿过扩散层的无机与有机Hg(II)形态的相对比例, 综合计算总体 D_e 值。值得注意的是, D_{inorg} 与 D_{org} 均受到温度的显著影响, 进而引起 D_e 值随地下水温度波动而变化^[29]。鉴于此, 对

D_e 值进行温度校正同等重要, 特别是在地下水温度偏离常用标准值的情况下。然而, 以往研究中对于天然水体 D_e 值的准确修正方法尚缺乏充分阐述^[45, 48-49]。

无机与有机Hg(II)形态相对比例的计算依赖于已知的溶解态Hg(II)浓度, 该浓度则需借助包含 D_e 的DGT方程(即式1)进行准确计算。针对此问题, 本研究采用了数值模拟方法, 即基于DGT操作规范构建温度校准后的反应-迁移模型。通过拟合DNA-DGT结合层中累积的Hg(II)质量(如文献电子文档附图2b所示), 模拟结果表明, 无机Hg(II)络合物是扩散层中Hg(II)的主要传输形态(参见文献电子文档附图3)。

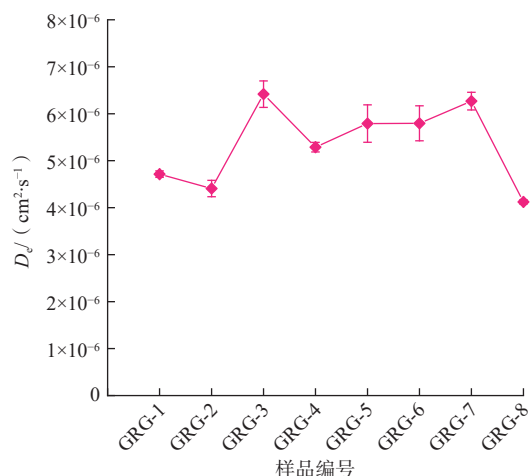


图5 地下水Hg(II)在凝胶扩散层中传输的有效扩散系数(D_e)的变化

Fig. 5 Variation of effective diffusion coefficient (D_e) of groundwater Hg(II) transported across the diffusive hydrogel layer

然而,在样品 GRG-1、GRG-2 和 GRG-8 中,观察到有机 Hg(II) 络合物在扩散层中的比例显著上升,进而导致了这些地下水样 D_e 值的降低(图 5)。该现象与这 3 个地下水样品中 DOC 质量浓度相对较高的特点相吻合。在这些样品中, Hg^{2+} 更倾向于与高分子量的 DOM 形成络合物^[16]。进一步分析 D_e 值与络合配体之间的关系,发现 D_e 值随 Cl^- 质量浓度的增加呈现上升趋势,而随 DOC 浓度的增加则表现出下降趋势(图 6)。换言之, Cl^- 和 DOC 浓度的变化与 D_e 值的显著波动紧密相连(图 6)。这些结果表明, Cl^- 和 DOM 是影响凝胶扩散层中 Hg(II) 扩散效率的两种主要络合配体。

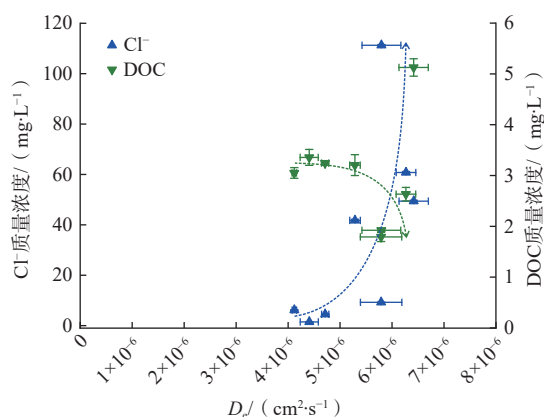


图 6 D_e 值与地下水中 Cl^- 和 DOC 质量浓度的相关性
Fig. 6 D_e correlations with Cl^- and DOC concentrations in groundwater

络合配体可与各种 Hg(II) 形态共同运移至 DNA-DGT 结合层,成为 DNA 分子结合 Hg^{2+} 的潜在竞争组分。尤其是,多种自然条件下 Cl^- 和 DOM 被视为水中 Hg^{2+} 的强有力配体^[43,50]。此外, pH 值和温度的变化亦能显著影响 DNA 分子与 Hg^{2+} 的结合能力^[28]。然而,根据反应-迁移模型模拟结果,尽管地下水样品含有一定浓度的 Cl^- 和 DOM,且温度较低(详细信息参见文献电子文档附图 2b),但绝大多数扩散至结合层的 Hg(II) (包括原已与 Cl^- 和 DOM 结合的 Hg(II)) 仍与 DNA 分子结合。这一现象主要归因于两个方面:首先,即便在地下水温度较低(如本研究区所记录的 $4.9^\circ C$),遴选的富含胸腺嘧啶的 DNA 分子仍表现出对 Hg^{2+} 的强亲和力;其次,受扩散效应的限制,运移至 DNA-DGT 结合层的 Cl^- 和 DOM 浓度以及与 Cl^- 和 DOM 结合的 Hg(II) 远低于原始地下水样品,从而削弱了他们对 Hg^{2+} 的络合作用,提高了检测精度。此外,测试时间的延长显著提升了对痕量 Hg(II) 的检测灵敏度。在实际应用中,结合层的络合能力未在检测浓度范围

内表现出饱和(表 1),验证了结合层在本研究中的适用性。因此, Hg^{2+} 得以被 DNA 分子高效且几乎完全捕获,从而确保了传感器检测到的 Hg(II) 质量能够作为可靠数据,用以推算原始地下水中的溶解态 Hg(II) 浓度(式 1)。这一结果不仅彰显了 DNA 功能化水凝胶与 DGT 整合设计的优势,还增强了 DNA-DGT 传感方法的抗干扰性能。传感器检测值与 ASV 测量值之间的高度一致性(图 4b),进一步验证了 DNA-DGT 生物传感方法在实际场地应用中的有效性。

3.3 汞迁移性的水文地球化学约束

通过精确测量溶解态 Hg(II) 的浓度并进行水文地球化学计算分析,我们得以准确地量化地下水中 Hg(II) 的形态,尤其是痕量 Hg(II) 的形态分布。在原始地下水样品中,溶解态 Hg(II) 主要以无机 Hg(II) 的价态存在(表 1)。进一步基于模型的 Hg(II) 形态分布分析显示, $HgCl^+$ 、 $HgCl_2$ 、 $HgClOH$ 以及 Hg(II)-DOM 络合物(以下简称 Hg(II)-DOM)是原始地下水中主要的 Hg(II) 赋存形态(图 1c)。这些形态不仅代表了活性 Hg(II),也是天然水体中汞迁移的主要贡献者^[8,16]。值得注意的是,三种含 Cl 的 Hg(II) 形态(以下统称为 Hg(II)-Cl)在地下水中的总比例随着 Cl^- 浓度的升高而增加,且这三种形态是地下水中最重要无机汞形态(图 7a)。相比之下, Hg(II)-DOM 比例变化呈现相反的趋势,特别是在 DOC 浓度较高而 Cl^- 浓度较低的情况下, Hg(II)-DOM 的比例会相对较大(图 7a)。这一结果揭示了 Hg(II) 在 Cl^- 和 DOM 之间的动态分配关系,而这两种配体在地下水中可大量存在(表 1)。这些稳定的 Hg(II) 络合物能够维持水相中的高浓度 Hg(II),从而促进高汞地下水的形成^[3,14]。

除了配体浓度之外,地下水 pH 值对 Hg(II) 形态分布的影响显著,特别是无机 Hg(II) 络合物。随着 pH 值从 7.29 升至 7.98, $HgCl^+$ 的比例下降,而 $HgClOH$ 的比例上升(图 7b)。这可归因于 OH^- 浓度的增加中和了 $HgCl^+$ 中的单正电荷,促进了 Hg(II) 形态的转化。零电荷的 $HgClOH$ 在碱性条件下成为 Hg(II) 的优势赋存形态,有利于 Hg(II) 在地下水中的停留及远距离迁移。其原因在于, $HgClOH$ 与金属氧化物和黏土矿物的亲和力相对较弱,并且在地下水中具有较高的稳定性^[8,51]。这一机制解释了在富含 Cl^- 的碱性环境中高汞地下水的形成。

溶解态 Hg(II) 与 SO_4^{2-} 、Fe(II) 及 Cl^- 浓度之间的相关性为深入认识 Hg(II) 迁移机制提供了更多线索(图 8)。例如,溶解态 Hg(II) 与 SO_4^{2-} 浓度之间呈现出

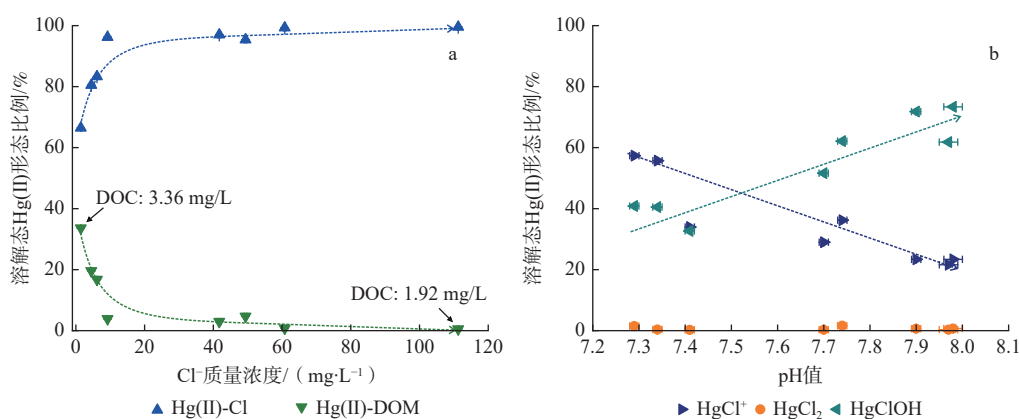


图 7 地下水溶解 Hg(II) 形态的分布与 Cl⁻ 质量浓度 (a) 和 pH 值 (b) 的关系

Fig. 7 Distribution of dissolved Hg(II) species in groundwater as a function of (a) Cl⁻ concentration and (b) pH value

注: Hg(II)-Cl 代表 HgCl⁺、HgCl₂ 和 HgClOH 的总和, Hg(II)-DOM 表示 Hg²⁺ 与 DOM 形成的配合物。

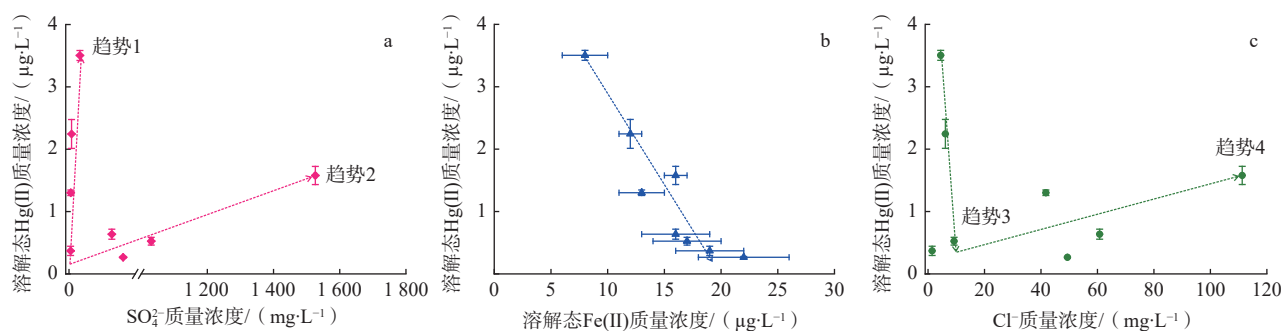


图 8 基于 DNA-DGT 传感器检测的溶解态 Hg(II) 浓度与地下水中 SO₄²⁻ (a)、溶解态 Fe(II) (b) 和 Cl⁻ (c) 浓度的相关性

Fig. 8 Correlation between the concentrations of dissolved Hg(II) detected by DNA-DGT sensor and (a) groundwater SO₄²⁻, (b) dissolved Fe(II) and (c) Cl⁻ in groundwater

显著的正相关关系(图 8a, 趋势 1), 这主要归因于地下环境中与石灰岩伴生朱砂的氧化过程^[52]。该过程可受富氧雨水补给、地下水开采活动及地表水-地下水相互作用等多个因素的驱动。氧化反应促使溶解态 Fe(II) 浓度下降, 从而导致地下水中溶解态 Hg(II) 与 Fe(II) 呈现负相关关系(图 8b)。另一方面, 溶解态 Hg(II) 与 SO₄²⁻ 和 Cl⁻ 浓度之间的正相关关系则相对平缓(图 8, 趋势 2 和 4), 这说明了 Cl⁻ 在朱砂释出 Hg(II) 过程中的重要作用。在浅层冲积含水层中, 蒸发作用导致地下水 Cl⁻ 浓度升高, 以及在受海水入侵影响的沿海含水层中, 均观察到了类似现象^[11, 53]。此外, DOM 可通过河水-地下水相互作用被引入浅层含水层^[54-55], 促进 Hg(II)-DOM 络合物的生成, 显著提升了 Hg(II) 的迁移能力。这一趋势在低温条件下更为显著, 表明 DOM 和温度对 Hg(II) 迁移具有协同作用^[50, 54]。这解释了靠近主河道的地下水样品中 Hg(II)-DOM 比例较高的现象(图 1)。综上所述, 研究区含水层中 Hg(II) 的迁移性受多个水文地球化学过程耦合作用的控制。

3.4 对保障供水安全的启示

DNA-DGT 传感器检测的溶解态 Hg(II) 浓度介于 0.27 ~ 3.50 μg/L 之间, 平均浓度为 1.30 μg/L(表 1)。半数地下水样品的溶解态 Hg(II) 浓度超过 WHO 建议的饮用水限值(1 μg/L)。因此, 地下水汞污染对研究区地下水水质安全构成了威胁, 尤其是在饮用水及家庭用水等方面。

研究区水文地球化学环境呈现出高 Cl⁻ 浓度、高 DOC 浓度及弱碱性等演化特征, 这些因素为地下水中高浓度 Hg(II) 的稳定存在提供了有利条件。然而, 根据水文地球化学模拟及 DNA-DGT 传感方法分析结果, 水文地球化学条件一旦发生变化, 将显著影响 Hg(II) 的形态分布及迁移性(图 1)。鉴于此, 对汞污染区域地下水(尤其是作为饮用水源时)中的 Hg(II) 浓度进行密切监测显得尤为重要。为实现这一目标, 研发具备高灵敏度且适合现场操作的检测手段势在必行, 以便能够准确快捷测定地下水中低浓度的溶解态 Hg(II)。特别是对于偏远地区内分散的居民社区, 此

类检测方法的应用十分必要,这对及时向当地居民发出汞污染预警信息具有重要的实际意义。

单一 DNA 功能化水凝胶在快速识别水体 Hg(II) 污染方面具有优势, DNA-DGT 传感器则提供了一种切实可行的现场分析手段,可针对含有极低浓度 Hg(II) 的地下水进行检测。此外, DNA-DGT 传感方法展现了在精确测定水化学特性各异的淡水水体中 Hg(II) 浓度及其形态方面的能力。这一特性凸显了其在汞污染监测方面的独特潜力,包括定量识别自然环境中汞的迁移转化过程,以及在缺乏先进仪器的地区分析地下水中痕量 Hg(II) 形态和污染水平。

4 结论

(1) DNA 功能化水凝胶和 DNA-DGT 传感器两种 DNA 型生物传感方法在地下水中痕量溶解态 Hg(II) 现场检测方面具有应用潜力。涵盖的地下水环境复杂多样,温度波动明显,呈弱碱性并包含两种主要水化学类型($\text{HCO}_3\text{—Ca}$ 型与 $\text{SO}_4\text{—Ca}$ 型)。 $\text{HCO}_3\text{—Ca}$ 型地下水的形成与碳酸盐矿物(如方解石与白云石)的化学风化作用相关,而 $\text{SO}_4\text{—Ca}$ 型地下水则因石膏溶解而含有较高的总溶解性固体。

(2) DNA 功能化水凝胶表现出对溶解态 Hg(II) 的快速检测能力,适用于浓度高于 $1.6\text{ }\mu\text{g/L}$ 的水样,为地下水汞污染的早期预警提供了一种有效的技术手段。相比而言, DNA-DGT 传感器通过整合 DNA 元件的高特异性与 DGT 采样技术的优势,实现了对极低浓度 Hg(II) 的精确检测,检测限远低于世界卫生组织推荐的饮用水汞浓度标准。DNA-DGT 生物传感方法的独特设计,结合对地下水化学特性的分析,成功克服了复杂水文地球化学条件及温度波动对检测效果的影响,并确定了 DGT 装置中不同形态 Hg(II) 的扩散系数。

(3) 通过结合温度校正水文地球化学模拟, DNA-DGT 传感分析结果揭示,地下水中溶解态 Hg(II) 的主要赋存形态为 Hg(II)-Cl 和 Hg(II)-DOM,这两种形态均表现出较高的稳定性与迁移性。但随着水温、Cl 浓度及 DOC 浓度改变, Hg(II) 在这两种主要形态之间的分配也发生相应变化。地下水 pH 值亦对 Hg(II)-Cl 的分配产生显著影响,随着 pH 值的升高, HgClOH 的比例逐渐增加。这些水文地球化学特征共同促进了地下水中 Hg(II) 的富集。

(4) DNA-DGT 检测结果表明研究区内半数地下水样品汞浓度超标,溶解态 Hg(II) 浓度平均值达到了

$1.30\text{ }\mu\text{g/L}$ 。这一发现为地下水汞污染及其对社区用水安全的潜在威胁敲响了警钟。

鉴于此,建议后续对该地区地下水 Hg(II) 浓度进行持续、密切的监测,并对那些 Hg(II) 浓度超标的地下水采取及时、有效的处理措施。综上所述,本研究不仅证实了 DNA 型生物传感方法在天然水体低浓度汞检测方面的有效性,而且凸显了开发更多类似水质传感器并推动其实际应用的重要性与紧迫性。

致谢:感谢滑铁卢大学的 Li Shuhuan、Stephanie Slowinski 和 Marianne Vandergriendt 在现场采样和实验室分析方面提供的宝贵支持!

参考文献 (References):

- [1] DRISCOLL C T, MASON R P, CHAN H M, et al. Mercury as a global pollutant: Sources, pathways, and effects[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(10): 4967–4983.
- [2] 冯新斌, 仇广乐, 付学吾, 等. 环境汞污染[J]. *化学进展*, 2009, 21(2): 436–457. [FENG Xinbin, QIU Guangle, FU Xuewu, et al. Mercury pollution in the environment[J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(2): 436–457. (in Chinese with English abstract)]
- [3] ANDREA C, STEFANO C, ANDREA E, et al. Mercury in the unconfined aquifer of the Isonzo/Soča River alluvial plain downstream from the Idrija mining area[J]. *Chemosphere*, 2018, 195: 749–761.
- [4] DADOVÁ J, ANDRÁŠ P, KUPKA J, et al. Mercury contamination from historical mining territory at Malachov Hg-deposit (Central Slovakia) [J]. *Environmental science and pollution research international*, 2016, 23(3): 2914–2927.
- [5] GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ B, MENÉNDEZ-CASARES E, MELÉNDEZ-ASENSIO M, et al. Sources of mercury in groundwater and soils of West Gijón (Asturias, NW Spain) [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 481: 217–231.
- [6] 曾晨, 郭少娟, 杨立新. 汞、镉、铅、砷单一和混合暴露的毒性效应及机理研究进展[J]. *环境工程技术学报*, 2018, 8(2): 221–230. [ZENG Chen, GUO Shaojuan, YANG Lixin. Toxic effects and mechanisms of exposure to single and mixture of mercury, cadmium, lead and arsenic[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2018, 8(2): 221–230. (in Chinese with English abstract)]
- [7] BARRINGER J L, SZABO Z, REILLY P A, et al.

- Variable contributions of mercury from groundwater to a First-Order urban coastal plain stream in New Jersey, USA[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2013, 224(4): 1475.
- [8] 邱文杰, 宋健, 吴剑锋, 等. 污染场地地下水中汞污染反应运移模拟 [J]. *环境科学学报*, 2020, 40(7): 2502 – 2510. [QIU Wenjie, SONG Jian, WU Jianfeng, et al. Reactive transport modeling of mercury species in the groundwater of a contaminated site[J]. *Acta scientiae circumstantiae*, 2020, 40(7): 2502 – 2510. (in Chinese with English abstract)]
- [9] BARRINGER J L, SZABO Z, SCHNEIDER D, et al. mercury in ground water, septage, leach-field effluent, and soils in residential areas, New Jersey coastal plain[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 361(1/2/3): 144 – 162.
- [10] CALDER R S D, SCHATUP A T, LI Miling, et al. Future impacts of hydroelectric power development on methylmercury exposures of Canadian indigenous communities[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(23): 13115 – 13122.
- [11] SUN Hongbing, ALEXANDER J, GOVE B, et al. Mobilization of arsenic, lead, and mercury under conditions of sea water intrusion and road deicing salt application[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2015, 180: 12 – 24.
- [12] World Health Organization. Guideline for drinking-water quality[M]. Geneva: World Health Organization, 2011.
- [13] CLARKSON T W, MAGOS L. The toxicology of mercury and its chemical compounds[J]. *Critical Reviews in Toxicology*, 2006, 36(8): 609 – 662.
- [14] BOLLEN A, WENKE A, BIESTER H. mercury speciation analyses in HgCl_2 -contaminated soils and groundwater--implications for risk assessment and remediation strategies[J]. *Water Research*, 2008, 42(1/2): 91 – 100.
- [15] HAITZER M, AIKEN G R, RYAN J N. Binding of mercury(II) to aquatic humic substances: Influence of pH and source of humic substances[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(11): 2436 – 2441.
- [16] RICHARD J H, BISCHOFF C, BIESTER H. Comparing modeled and measured mercury speciation in contaminated groundwater: Importance of dissolved organic matter composition[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(14): 7508 – 7516.
- [17] WANG Jianxu, FENG Xinbin, ANDERSON C W N, et al. Remediation of mercury contaminated sites - A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 221/222: 1 – 18.
- [18] 戈芳, 曹瑞国, 朱斌, 等. 检测痕量 Hg^{2+} 的 DNA 电化学生物传感器 [J]. *物理化学学报*, 2010, 26(7): 1779 – 1783. [GE Fang, CAO Ruiguo, ZHU Bin, et al. DNA electrochemical biosensor for trace Hg^{2+} detection[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2010, 26(7): 1779 – 1783. (in Chinese with English abstract)]
- [19] JIA Xiaoyu, HAN Yi, LIU Xinli, et al. Speciation of mercury in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction combined with high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic spectroscopy*, 2011, 66(1): 88 – 92.
- [20] 王成, 高倩, 张凌恺, 等. 基于专利分析的生物传感器发展态势研究 [J]. *中国生物工程杂志*, 2022, 42(9): 124 – 132. [WANG Cheng, GAO Qian, ZHANG Lingkai, et al. Development trend of biosensors based on patent analysis[J]. *China Biotechnology*, 2022, 42(9): 124 – 132. (in Chinese with English abstract)]
- [21] YU Liping, YAN Xiuping. Factors affecting the stability of inorganic and methylmercury during sample storage[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2003, 22(4): 245 – 253.
- [22] 马莉萍, 李云霞, 聂莹莹, 等. 基于功能核酸的生物传感器对水体中 Hg^{2+} 的高灵敏检测 [J]. *中国生物工程杂志*, 2023, 43(7): 53 – 59. [MA Liping, LI Yunxia, NIE Yingying, et al. Oligonucleotide-based biosensor for highly sensitive detection of Hg^{2+} in aqueous solution[J]. *China Biotechnology*, 2023, 43(7): 53 – 59. (in Chinese with English abstract)]
- [23] DAVE N, CHAN M Y, HUANG P J J, et al. Regenerable DNA-functionalized hydrogels for ultrasensitive, instrument-free mercury(II) detection and removal in water[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(36): 12668 – 12673.
- [24] GUPTA S, SARKAR S, KATRANIDIS A, et al. Development of a cell-free optical biosensor for detection of a broad range of mercury contaminants in water: A plasmid DNA-based approach[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(5): 9480 – 9487.
- [25] XIA Ni, FENG Fan, LIU Cheng, et al. The detection of mercury ion using DNA as sensors based on fluorescence resonance energy transfer[J]. *Talanta*, 2019, 192: 500 – 507.

- [26] JOSEPH K A, DAVE N, LIU Juewen. Electrostatically directed visual fluorescence response of DNA-functionalized monolithic hydrogels for highly sensitive Hg^{2+} detection[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(3): 733 – 739.
- [27] ZHOU Wenhui, DING Jinsong, LIU Juewen. 2-Aminopurine-modified DNA homopolymers for robust and sensitive detection of mercury and silver[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2017, 87: 171 – 177.
- [28] PI Kunfu, LIU Juewen, VAN CAPPELLEN P. A DNA-based biosensor for aqueous $\text{Hg}(\text{II})$: Performance under variable pH, temperature and competing ligand composition[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 385: 121572.
- [29] PI Kunfu, LIU Juewen, VAN CAPPELLEN P. Direct measurement of aqueous mercury(II): Combining DNA-based sensing with diffusive gradients in thin films[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(21): 13680 – 13689.
- [30] CHAPRA S C, DOVE A, WARREN G J. Long-term trends of Great Lakes major ion chemistry[J]. *Journal of Great Lakes Research*, 2012, 38(3): 550 – 560.
- [31] ROTT E, DUTHIE H C, PIPP E. Monitoring organic pollution and eutrophication in the Grand River, Ontario, by means of diatoms[J]. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 1998, 55(6): 1443 – 1453.
- [32] JYRKAMA M I, SYKES J F. The impact of climate change on spatially varying groundwater recharge in the Grand River Watershed (Ontario)[J]. *Journal of Hydrology*, 2007, 338(3/4): 237 – 250.
- [33] PRIEBE E H, FRAPE S K, JACKSON R E, et al. Tracing recharge and groundwater evolution in a glaciated, regional-scale carbonate bedrock aquifer system, southern Ontario, Canada[J]. *Applied Geochemistry*, 2021, 124: 104794.
- [34] EASTON R M, CARTER T R. Extension of greenville basement beneath southwestern Ontario, rock types and tectonic subdivisions[R]. OFM0162. Ontario Geological Survey, 1991.
- [35] MIYAKE Y, TOGASHI H, TASHIRO M, et al. MercuryII-mediated formation of thymine-HgII-thymine base pairs in DNA duplexes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(7): 2172 – 2173.
- [36] DAVISON W, ZHANG Hao. Progress in understanding the use of diffusive gradients in thin films (DGT)-back to basics[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 9(1): 1 – 13.
- [37] PI Kunfu, XIE Xianjun, MA Teng, et al. Arsenic immobilization by in-situ iron coating for managed aquifer rehabilitation[J]. *Water Research*, 2020, 181: 115859.
- [38] VIOLLIER E, INGLETT P W, HUNTER K, et al. The ferrozine method revisited: $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ determination in natural waters[J]. *Applied Geochemistry*, 2000, 15(6): 785 – 790.
- [39] CLINE J D. Spectrophotometric determination of Hydrogen sulfide in natural waters[J]. *Limnology and Oceanography*, 1969, 14(3): 454 – 458.
- [40] NESSLER J. Colorimetric determination of ammonia by Nessler reagent[J]. *Chemisches Zentralblatt*, 1856, 27: 529 – 541.
- [41] EPA. Method 1631, Revision E: Mercury in water by oxidation, purge and trap, and cold vapor atomic fluorescence spectrometry[R]. EPA-821-R-02-019, 2002.
- [42] PARKHURST D L, APPELO C. Description of input and examples for PHREEQC version 3-a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations[Z]. 2013.
- [43] DI NATALE F, ERTO A, LANCIA A, et al. Mercury adsorption on granular activated carbon in aqueous solutions containing nitrates and chlorides[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(3): 1842 – 1850.
- [44] TIPPING E, LOFTS S, SONKE J. Humic Ion-Binding model VII: A revised parameterisation of cation-binding by humic substances[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 8(3): 225 – 235.
- [45] FERNÁNDEZ-GÓMEZ C, DIMOCK B, HINTELMANN H, et al. Development of the DGT technique for Hg measurement in water: Comparison of three different types of samplers in laboratory assays[J]. *Chemosphere*, 2011, 85(9): 1452 – 1457.
- [46] HONG Y S, RIFKIN E, BOUWER E J. Combination of diffusive gradient in a thin film probe and IC-ICP-MS for the simultaneous determination of CH_3Hg^+ and Hg^{2+} in oxic water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(15): 6429 – 6436.
- [47] ZHANG H, DAVISON W. Direct in situ measurements of labile inorganic and organically bound metal species in synthetic solutions and natural waters using diffusive gradients in thin films[J]. *Analytical Chemistry*, 2000, 72(18): 4447 – 4457.
- [48] DOČEKALOVÁ H, DIVIŠ P. Application of diffusive gradient in thin films technique (DGT) to measurement of

- mercury in aquatic systems[J]. *Talanta*, 2005, 65(5): 1174 – 1178.
- [49] PELCOVÁ P, DOČEKALOVÁ H, KLECKEROVÁ A. Development of the diffusive gradient in thin films technique for the measurement of labile mercury species in waters[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 819: 42 – 48.
- [50] MILLER C L, SOUTHWORTH G, BROOKS S, et al. Kinetic controls on the complexation between mercury and dissolved organic matter in a contaminated environment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(22): 8548 – 8553.
- [51] TIPPING E, LOFTS S, HOOPER H, et al. Critical limits for Hg(II) in soils, derived from chronic toxicity data[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(7): 2465 – 2471.
- [52] LOREDO J, LUQUE C, IGLESIAS J G. Conditions of formation of mercury deposits from the Cantabrian zone (Spain)[J]. *Bulletin de Minéralogie*, 1988, 111(3/4): 393 – 400.
- [53] GRASSI S, NETTI R. Sea water intrusion and mercury pollution of some coastal aquifers in the province of Grosseto (Southern Tuscany—Italy)[J]. *Journal of Hydrology*, 2000, 237(3/4): 198 – 211.
- [54] LU X, JAFFE R. Interaction between Hg(II) and natural dissolved organic matter: A fluorescence spectroscopy based study[J]. *Water Research*, 2001, 35(7): 1793 – 1803.
- [55] SCHAEFER M V, YING S C, BENNER S G, et al. Aquifer arsenic cycling induced by seasonal hydrologic changes within the Yangtze River Basin[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(7): 3521 – 3529.

编辑: 汪美华



皮坤福, 中国地质大学(武汉)教授, 博士生导师, 入选“地大百人”海外引进高层次人才。主要研究方向为生源微量元素水文生物地球化学和水土污染与防治, 构建了水土环境典型生源微量元素“来源解析-过程识别-原位管控”的系统性研究架构。

近年主持加拿大自然科学与工程研究委员会博士后项目、战略合作项目课题, 国家自然科学基金委青年科学基金项目、重点项目课题, 国家重点研发计划项目子课题等科研项目, 在 *Annual Review of Environment and Resources*、*Environmental Science & Technology*、*Water Research*、*Environment International*、*Journal of Hydrology*、*Earth-Science Reviews*、*Trends in Analytical Chemistry*、*Geochimica et Cosmochimica Acta* 等发表 SCI 收录论文 40 余篇, 获授权国家发明专利 4 项, 获自然资源科技进步奖一等奖 1 项。现任中国矿物岩石地球化学学会水文地球化学专业委员会委员、中国水利学会地下水科学与工程专业委员会委员和《安全与环境工程》青年编委。

附录

附录一: DNA 型生物传感器的制备过程

第一类生物传感器,即 DNA 功能化水凝胶的制备步骤如下:

将 7.5 μL 的新鲜凝胶储备液(含有 40 wt% 的丙烯酰胺/双丙烯酰胺单体,二者摩尔比为 29 : 1)、3.75 μL 的 NaNO_3 溶液(2 mol/L)、7.5 μL 的三羟甲基氨基甲烷硝酸盐溶液(0.5 mmol/L, pH = 7)、5 μL 的丙烯酰胺基-Hg-DNA 溶液(acryl-5'-CTTCTTTCTTCCCCTTGTTTGTG, 100 $\mu\text{mol/L}$, 由 Integrated DNA Technologies 公司定制)和 46.25 μL 的 Milli-Q 超纯水(电阻率 18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$) 在塑料管中充分混匀,然后加入 5 μL 新制备的引发剂溶液(0.1 g/mL 的过硫酸铵加 5%(V/V)的 N,N,N',N' -四甲基乙二胺)。快速混合均匀后,立即转移到 96 孔黑色微孔板中。在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下避光聚合反应 2 h,将新制备的水凝胶置于 pH = 7 的缓冲溶液(8 mmol/L 三羟甲基氨基甲烷硝酸盐溶液)中浸泡 2 次,每次 8 h,以去除凝胶中未反应的单体。同时制备了不含 DNA 的水凝胶,即用相同体积的 Milli-Q 超纯水代替丙烯酰胺基-Hg-DNA 溶液,作为空白对照组。

第二类生物传感器,即 DNA-DGT 传感器的制备步骤如下:

首先需要制备 DNA 功能化水凝胶结合层以及水凝胶扩散层。将 230 μL 的新鲜凝胶储备液(含有 40 wt% 的丙烯酰胺/双丙烯酰胺单体,两者摩尔比为 29 : 1)、115 μL 的 NaNO_3 溶液(2 mol/L)、230 μL 的三羟甲基氨基甲烷硝酸盐溶液(0.5 mmol/L, pH = 7)、50 μL 的丙烯酰胺基-Hg-DNA 溶液(500 $\mu\text{mol/L}$)和 1 525 μL 的 Milli-Q 超纯水在塑料管中充分混匀,再加入 150 μL 新制备的引发剂溶液(0.1 g/mL 的过硫酸铵加 5%(V/V)的 N,N,N',N' -四甲基乙二胺)。快速混匀后,立即将混合液注入 2 块垂直放置、平行的玻璃板之间的空隙中,2 块玻璃板用 2 片 0.4 mm 厚的塑料垫片隔开。在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下避光聚合反应 5 h 后,使用塑料环刀将水凝胶薄板切割成直径为 25 mm 的圆盘。再将水凝胶圆盘置于 pH = 7 的缓冲溶液(1.5 g/L 三羟甲基氨基甲烷硝酸盐)中浸洗 2 次,每次 8 h,以去除凝胶中未反应的单体,然后储存在相同的 pH 缓冲溶液中以备用^[1]。同时制备了不含 DNA 的相同尺寸的聚丙烯酰胺水凝胶圆盘,即用相同体积的 Milli-Q 超纯水代替丙烯酰胺基-Hg-DNA 溶液,作为空白对照组。

琼脂水凝胶扩散层的制备参照 Pelcová 等^[2] 描述

的方法,仅进行了轻微改动,详细信息见 Pi 等^[1] 的描述。该水凝胶扩散层的直径为 25 mm,厚度为 0.8 mm。

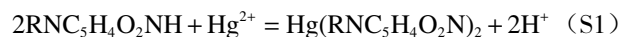
生物传感器制备过程中使用的所有化学试剂为分析纯或更高纯度。除非另有说明,药品购自 Sigma-Aldrich、VWR、Mandel Scientific 或 Invitrogen 公司。使用的溶液和悬浮液均在室温下用 Milli-Q 超纯水制备。

组装 DNA-DGT 传感器之前,先将 DNA 功能化水凝胶结合层在 Milli-Q 超纯水中浸泡 30 min。然后将其平铺在活塞型 DGT 装置的圆柱形底座上(购自英国 DGT Research Ltd 公司),再在其上面放置琼脂水凝胶扩散层。为保护水凝胶扩散层的外表面,在其上方放置一片厚度为 0.1 mm、孔径为 0.45 μm 的亲水型尼龙材质滤膜(Pall Corporation, 美国)。如层间有气泡,需小心挤出,以保持各层充分湿润并避免凝胶产生裂缝。最后,慢慢压下 DGT 顶盖,确保滤膜表面与顶盖之间密封严实。

附录二: 水文地球化学模型构建

根据 DGT 设计和操作原理,目标组分向结合层迁移时主要受菲克扩散控制^[3]。这也构成了反应-迁移模型的理论基础。本研究利用开放软件 PHREEQC-3^[4] 构建模型,以定量描述 DNA-DGT 传感器的内部过程。如此,模型的溶质迁移模块中主要考虑了扩散过程。在模拟 DNA-DGT 传感器结合层中 Hg(II) 的形态分布时,同时考虑了多种水相 Hg(II) 赋存形态通过水凝胶扩散层的传输过程。

一旦 Hg(II) 迁移至 DNA-DGT 传感器的结合层中,它可以迅速与水凝胶中的 DNA 分子结合^[5-6]:



其中, $\text{RNC}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{NH}$ 代表 DNA 分子中的胸腺嘧啶碱基。该反应在 25 $^{\circ}\text{C}$ 时的络合常数(K_c)为 $10^{19.8}$, 5 ~ 50 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内的反应摩尔焓变(ΔH_m)基本恒定,为 -81.27 kJ/mol^[5]。

值得注意的是,从地下水样传输到结合层中的无机(如 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 H_2CO_4^-)和有机配体(如 DOM)理论上可继续与 DNA 分子竞争络合 Hg^{2+} 。因此,模型的反应模块中也考虑了各种竞争络合反应。反应-迁移模型中采用的 Hg^{2+} 与无机配体反应的络合常数列于附表 1 中。

Hg^{2+} 与 DOM 的络合过程采用改进腐殖质离子结合模型(Humic Ion-Binding Model VII)^[10] 进行定量描述。该模型基于 DOM 离散结合位点的结构化表述,较为合理地解释了单齿、双齿乃至三齿络合位点与金

附表 1 25 °C 条件下 Hg²⁺与各种无机和有机配体络合反应的平衡常数 (K_c)

Table S1 Equilibrium constants (K _c) of complexation reactions between Hg ²⁺ and various inorganic and organic ligands at 25 °C					
络合反应		lgK _c (25 °C)	参考文献	络合反应	
OH ⁻	Hg ²⁺ + OH ⁻ = HgOH ⁺	10.42	[7]	Cl ⁻	Hg ²⁺ + Cl ⁻ = HgCl ⁺
	Hg ²⁺ + 2OH ⁻ = Hg(OH) ₂	21.83	[7]		Hg ²⁺ + 2Cl ⁻ = HgCl ₂
	Hg ²⁺ + 3OH ⁻ = Hg(OH) ₃ ⁻	20.90	[7]		Hg ²⁺ + 3Cl ⁻ = HgCl ₃ ⁻
	2Hg ²⁺ + OH ⁻ = Hg ₂ OH ³⁺	10.70	[8]		Hg ²⁺ + 4Cl ⁻ = HgCl ₄ ²⁻
	3Hg ²⁺ + 3OH ⁻ = Hg ₃ (OH) ₃ ³⁺	35.60	[8]		Hg ²⁺ + Cl ⁻ + OH ⁻ = HgClOH
SO ₄ ²⁻	Hg ²⁺ + SO ₄ ²⁻ = HgSO ₄	2.41	[8]	NO ₃ ⁻	Hg ²⁺ + NO ₃ ⁻ = HgNO ₃ ⁺
	Hg ²⁺ + 2SO ₄ ²⁻ = Hg(SO ₄) ₂ ²⁻	3.47	[8]		Hg ²⁺ + 2NO ₃ ⁻ = Hg(NO ₃) ₂
SO ₃ ²⁻	Hg ²⁺ + SO ₃ ²⁻ = HgSO ₃	10.30	[9]	F ⁻	Hg ²⁺ + F ⁻ = HgF ⁺
	Hg ²⁺ + 2SO ₃ ²⁻ = Hg(SO ₃) ₂ ²⁻	23.40	[8]		
	Hg ²⁺ + 3SO ₃ ²⁻ = Hg(SO ₃) ₃ ⁴⁻	24.10	[8]	CO ₃ ²⁻	Hg ²⁺ + CO ₃ ²⁻ = HgCO ₃
S ²⁻	Hg ²⁺ + S ²⁻ = HgS	7.90	[8]		Hg ²⁺ + 2CO ₃ ²⁻ = Hg(CO ₃) ₂ ²⁻
	Hg ²⁺ + 2S ²⁻ = HgS ₂ ²⁻	51.02	[8]		Hg ²⁺ + CO ₃ ²⁻ + H ⁺ = HgHCO ₃ ⁺
	Hg ²⁺ + S ²⁻ + OH ⁻ = HgSOH ⁻	18.50	[8]		Hg ²⁺ + CO ₃ ²⁻ + OH ⁻ = HgOHCO ₃ ⁻
	Hg ²⁺ + S ²⁻ + H ⁺ = HgHS ⁺	43.12	[9]		
	Hg ²⁺ + 2S ²⁻ + H ⁺ = HgHS ₂ ⁻	59.73	[8]	PO ₄ ³⁻	Hg ²⁺ + PO ₄ ³⁻ = HgPO ₄ ⁻
NO ₃ ⁻	Hg ²⁺ + 2S ²⁻ + 2H ⁺ = HgH ₂ S ₂	66.12	[8]		Hg ²⁺ + PO ₄ ³⁻ + H ⁺ = HgHPO ₄
	Hg ²⁺ + NO ₃ ⁻ = HgNO ₃ ⁺	-0.43	[8]	NH ₃	Hg ²⁺ + NH ₃ = HgNH ₃ ²⁺
NO ₂ ⁻	Hg ²⁺ + 2NO ₃ ⁻ = Hg(NO ₃) ₂	-0.81	[8]		Hg ²⁺ + 2NH ₃ = Hg(NH ₃) ₂ ²⁺
	Hg ²⁺ + NO ₂ ⁻ = HgNO ₂ ⁺	6.35	[8]		Hg ²⁺ + 3NH ₃ = Hg(NH ₃) ₃ ²⁺
	Hg ²⁺ + 2NO ₂ ⁻ = Hg(NO ₂) ₂	10.52	[8]		Hg ²⁺ + 4NH ₃ = Hg(NH ₃) ₄ ²⁺
	Hg ²⁺ + 3NO ₂ ⁻ = Hg(NO ₂) ₃ ⁻	12.06	[8]		
	Hg ²⁺ + 4NO ₂ ⁻ = Hg(NO ₂) ₄ ²⁻	12.27	[8]		

属离子的络合作用。有关腐殖质离子结合模型 VII 的详细介绍, 请参见 Tipping 等的论文^[10]。

此外, 模型还考虑了水温对 Hg²⁺与结合层 DNA 分子及其他竞争性配体络合反应的影响。Hg²⁺与 OH⁻、Cl⁻和结合层 DNA 的络合常数及相关热力学参数详见附表 2。

附表 2 Hg²⁺与 DNA 分子及竞争性配体络合反应的平衡常数 (K_c) 和反应摩尔焓变 (ΔH_m)

Table S2 Equilibrium constants (K _c) and reaction enthalpies (ΔH _m) for complexation of Hg ²⁺ with the DNA molecules and various competing ligands				
络合反应		lgK _c (25 °C)	ΔH _m /(kJ·mol ⁻¹)	参考文献
丙烯酰胺基-Hg-DNA	2RNC ₃ H ₄ O ₂ NH + Hg ²⁺ = Hg(RNC ₃ H ₄ O ₂ N) ₂ + 2H ⁺	19.80	-81.27	[4]
	Hg ²⁺ + OH ⁻ = HgOH ⁺	10.42	-25.68	[7]
	Hg ²⁺ + 2OH ⁻ = Hg(OH) ₂	21.83	-66.32	[7]
	Hg ²⁺ + 3OH ⁻ = Hg(OH) ₃ ⁻	20.90	-39.90	[7]
	2Hg ²⁺ + OH ⁻ = Hg ₂ OH ³⁺	10.70	-30.34	[11]
	3Hg ²⁺ + 3OH ⁻ = Hg ₃ (OH) ₃ ³⁺	35.60	-80.23	[11]
Cl ⁻	Hg ²⁺ + Cl ⁻ = HgCl ⁺	7.30	-22.65	[7]
	Hg ²⁺ + 2Cl ⁻ = HgCl ₂	14.00	-52.87	[7]
	Hg ²⁺ + 3Cl ⁻ = HgCl ₃ ⁻	15.00	-58.04	[7]
	Hg ²⁺ + 4Cl ⁻ = HgCl ₄ ²⁻	15.60	-56.39	[7]
	Hg ²⁺ + Cl ⁻ + OH ⁻ = HgClOH	18.25	-62.53	[7]

注: 在5 ~ 50 °C 的温度范围内, 反应摩尔焓变值恒定, 因此可用范特霍夫方程来校准变化地下水温度下的反应平衡常数。

在计算地下水中溶解态 Hg(II) 浓度时, 同样需要对穿过水凝胶扩散层的各种 Hg(II) 形态的扩散系数进行温度校正。正如正文中所述, 可以假设 Hg²⁺与无机配体(如 Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、H₂PO₄⁻)络合物的扩散系数在特定温度下保持不变。因此, 针对无机 Hg(II) 络合物, 采用统一的扩散系数(D_{inorg})来描述(见附表 3)。类似地, 针对 Hg²⁺与 DOM 络合物的扩散过程, 也采用了统一的扩散系数(D_{org})来表述。

附表 3 5~40℃ 温度范围内 Hg(II) 的无机和有机络合物的扩散系数

Table S3 Diffusion coefficients of inorganic and organic complexes of Hg(II) at temperature range of 5–40 °C

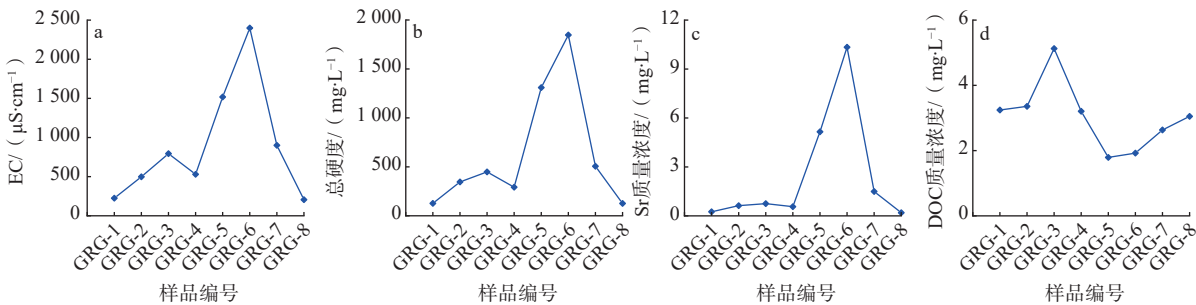
温度/°C	$D_{\text{inorg}} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_{\text{org}} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
5	4.86×10^{-6}	5.29×10^{-7}
10	5.76×10^{-6}	6.28×10^{-7}
15	6.75×10^{-6}	7.35×10^{-7}
20	7.83×10^{-6}	8.53×10^{-7}
25	9.00×10^{-6}	9.80×10^{-7}
30	1.03×10^{-5}	1.12×10^{-6}
35	1.16×10^{-5}	1.26×10^{-6}
40	1.30×10^{-5}	1.42×10^{-6}

注: D_{inorg} 和 D_{org} 分别代表无机 Hg(II) (与 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 和 H_2CO_4 络合的 Hg^{2+}) 和有机 Hg(II) (与 DOM 络合的 Hg^{2+}) 络合物的扩散系数。

附录三: 附加结果

附图 1 显示了地下水样理化参数和溶解组分浓度

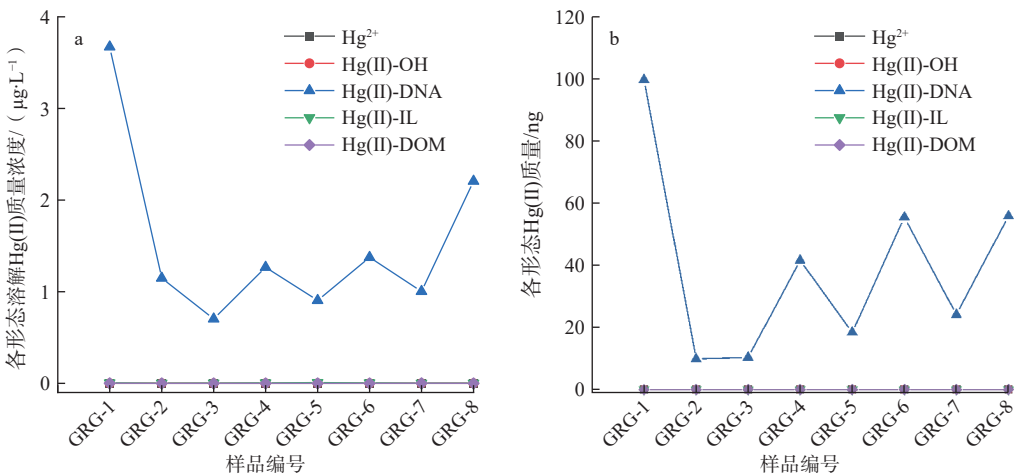
的变化情况。附图 2 和 3 展示了支撑正文讨论部分的数据分析结果。



附图 1 地下水样理化参数和溶解组分浓度的变化情况

Fig. S1 Variation of physicochemical parameters and dissolved component concentrations of the groundwater samples

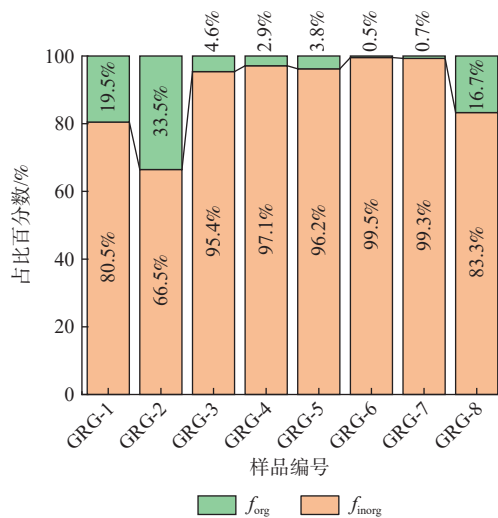
注: 总硬度以 CaCO_3 质量浓度计。



附图 2 单一 DNA 功能化水凝胶中 Hg(II) 赋存形态的分布情况 (a) 以及 DNA-DGT 传感器水凝胶结合层中累积的 Hg(II) 质量变化 (b)

Fig. S2 Sample-specific distribution of (a) Hg(II) species within the single DNA-functionalized hydrogel, and (b) mass of Hg(II) accumulated in the hydrogel binding layer of DNA-DGT sensor

注: Hg(II)-OH 为与 OH^- 络合的 Hg^{2+} ; Hg(II)-DNA 为与固定在水凝胶中的 DNA 分子结合的 Hg^{2+} ; Hg(II)-IL 为与无机配体 (不包括 OH^-) 络合的 Hg^{2+} ; Hg(II)-DOM 为与溶解性有机质 (DOM) 络合的 Hg^{2+} 。



附图 3 原始地下水样中总无机 Hg(II) 络合物 (Hg^{2+} 与无机配体络合, f_{inorg}) 和总有机 Hg(II) 络合物 (Hg^{2+} 与溶解性有机质络合, f_{org}) 的百分比

Fig. S3 Sample-specific percentages of total inorganic Hg(II) complexes (Hg^{2+} complexed with inorganic ligands, f_{inorg}) and total organic Hg(II) complexes (Hg^{2+} complexed with dissolved organic matter, f_{org}) in the pristine groundwater

附录参考文献（References）：

[1] PI Kunfu, LIU Juewen, VAN CAPPELLEN P. Direct measurement of aqueous mercury(II): Combining DNA-based sensing with diffusive gradients in thin films[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(21): 13680 – 13689.

[2] PELCOVÁ P, DOČEKALOVÁ H, KLECKEROVÁ A. Development of the diffusive gradient in thin films technique for the measurement of labile mercury species in waters[J]. Analytica Chimica Acta, 2014, 819: 42 – 48.

[3] DAVISON W, ZHANG H. Progress in understanding the use of diffusive gradients in thin films(DGT)–back to basics[J]. Environmental Chemistry, 2012, 9(1): 1 – 13.

[4] PARKHURST D L, APPELO C. Description of input and examples for PHREEQC version 3-a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations[Z]. 2013.

[5] PI Kunfu, LIU Juewen, VAN CAPPELLEN P. A DNA-based biosensor for aqueous Hg(II): Performance under variable pH, temperature and competing ligand composition[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 385: 121572.

[6] DAVE N, CHAN M Y, HUANG P J J, et al. Regenerable DNA-functionalized hydrogels for ultrasensitive, instrument-free mercury(II) detection and removal in water[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(36): 12668 – 12673.

[7] DI NATALE F, ERTO A, LANCIA A, et al. mercury adsorption on granular activated carbon in aqueous solutions containing nitrates and chlorides[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(3): 1842 – 1850.

[8] MARTELL A, SMITH R, MOTEKAITIS R. NIST standard reference database 46 version 8.0. NIST critically selected stability constants of metal complexes database[Z]. 2004.

[9] HSU-KIM H, KUCHARZYK K H, ZHANG Tong, et al. Mechanisms regulating mercury bioavailability for methylating microorganisms in the aquatic environment: A critical review[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(6): 2441 – 2456.

[10] TIPPING E, LOFTS S, HOOPER H, et al. Critical limits for Hg(II) in soils, derived from chronic toxicity data[J]. Environmental Pollution, 2010, 158(7): 2465 – 2471.

[11] STUMM W, MORGAN J J. Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters[M]. New York: Wiley, 1996.